

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100318 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062459

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KRAFFT,
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode
Saint Genèse (BE). GILBEAU, Patrick [BE/BE];
Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte
(BE). BALTHASART, Dominique [BE/BE]; Rue du
Château Beyaerd, 150, B-1120 Bruxelles (BE). SMETS,
Valentine [BE/BE]; 27, Avenue Charles Gilisquet, B-1030
Bruxelles (BE).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN EPOXIDE STARTING WITH A POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDRO-
CARBON AND A CHLORINATING AGENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN EPOXYDE AU DEPART D'UN HYDROCARBURE ALIPHATIQUE POLY
HYDROXYLE ET D'UN AGENT DE CHLORATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an epoxide which consists in subjecting in a reaction medium resulting
from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or a
mixture thereof, and a chlorinating agent, the reaction medium containing at least 10 mg of chlorohydrin per kg of reaction medium,
to a subsequent chemical reaction without any intermediate treatment.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un
hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux; et
un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction
chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

WO 2006/100318 A2

Process for preparing an epoxide from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all
5 filed on 8 November 2005, the content of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing an epoxide. Epoxides are important raw materials for the production of other compounds.

Ethylene oxide is used, for example, for the production of ethylene glycol, 10 of di- and polyethylene glycols, of mono-, di- and triethanolamines, etc. (see K. Weissmerl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third, Completely Revised Edition, VCH, 1997, page 149). Propylene oxide is an important intermediate in the preparation of propylene 1,2-glycol, of dipropylene glycol, of ethers of propylene glycol, of isopropylamines, etc. (see
15 K. Weissmerl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third, Completely Revised Edition, VCH, 1997, page 275). Epichlorohydrin is an important raw material for the production of glycerol, of epoxy resins, of synthetic elastomers, of glycidyl ethers, of polyamide resins, etc. (see Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Vol. A9, p.539).

20 In the industrial production of propylene oxide the most commonly used technology comprises the following steps: hypochlorination of propylene to monochloropropanol and dehydrochlorination of the monochloropropanol to propylene oxide by means of an aqueous alkaline solution.

In the industrial production of epichlorohydrin the most commonly used
25 technology comprises the following steps: high-temperature free-radical substitutive chlorination of propylene to allyl chloride, hypochlorination of the allyl chloride thus synthesized to dichloropropanol, and dehydrochlorination of the dichloropropanol to epichlorohydrin by means of an aqueous alkaline solution. Another technology, used on a smaller scale, comprises the following
30 steps: catalytic acetoxylation of propylene to allyl acetate, hydrolysis of the allyl acetate to allyl alcohol, catalytic chlorination of the allyl alcohol to

dichloropropanol, and alkaline dehydrochlorination of the dichloropropanol to epichlorohydrin. Other technologies, which have not yet gained industrial application, may be considered, including the direct catalytic oxidation of allyl chloride to epichlorohydrin using hydrogen peroxide, or the chlorination of
5 glycerol to dichloropropanol, followed by alkaline dehydrochlorination of the dichloropropanol thus formed to epichlorohydrin.

Application WO 2005/054167 of SOLVAY SA describes a process for preparing dichloropropanol by reacting glycerol with hydrogen chloride in the presence of an organic acid as catalyst. In that process the dichloropropanol is
10 separated from the other products of the reaction, the hydrogen chloride and the organic acid and the dichloropropanol is subjected to a dehydrochlorination reaction so as to give reaction products containing epichlorohydrin. The dehydrochlorination may be carried out in the presence of a basic agent and, in particular, of an aqueous solution of a basic agent. The separation of the organic
15 acid is inconvenient if it forms an azeotrope with water or if its relative volatility is significant in the ternary water/dichloropropanol/hydrogen chloride mixture, and in that case the dichloropropanol is also contaminated with the esters that it forms with the organic acid.

The objective of the present invention is to provide a process for preparing
20 an epoxide that does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a process for preparing an epoxide, wherein a reaction medium resulting from the reaction of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction medium containing at
25 least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

The subsequent chemical reaction is preferably a dehydrochlorination reaction.

The dehydrochlorination reaction is preferably carried out by adding a
30 basic compound to the reaction medium.

The invention more specifically provides a process for preparing an epoxide, comprising the following steps:

- (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin
35 esters in a reaction medium containing the polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon, the ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction medium containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium,

- (b) at least a fraction of the reaction medium obtained in step (a), this fraction
5 having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a),
- (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid, so as to form the epoxide and salts.

10 It has now been found that separating the organic acid and its derivatives is not indispensable, since by subjecting a mixture containing the chlorohydrin, the chlorinating agent and an organic acid to a reaction with a basic compound it is possible to produce an epoxide with an excellent yield. Surprisingly, the formation of salts resulting from the neutralization of the chlorinating agent and
15 of the organic acid by the basic compound, and the hydrolysis of the esters formed between the chlorohydrin and the organic acid, do not disrupt the process for preparing the epoxide, even when substantial quantities of organic acid are present in the step of reaction (c) with the basic compound. A significant advantage of the process is that it is not necessary to separate the chlorinating
20 agent and the organic acid that are used in the step of preparing the chlorohydrin.

The term "epoxide" is used here to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. In general the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The
25 preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide, glycidol and epichlorohydrin, and mixtures of at least two thereof.

The term "olefin" is used here to describe a compound containing at least one carbon-carbon double bond. In general the compound may contain atoms other than carbon atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred
30 olefins are ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures of at least two thereof.

The term "polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon" refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon
35 may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon carrying the hydroxyl (OH) functional group may not possess more than one OH group and must be of sp^3 hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon
5 used in the present invention must contain at least two sp^3 -hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including higher orders of these repeating units, which are vicinal or contiguous. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also
10 includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic
15 moieties or heteroatoms including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention include, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol
20 (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexane-dimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as glycerol or glycerin), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propane-
25 diol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propane-diol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol, or glycerol, is the most preferred.

30 The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process of preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process of preparing the chlorohydrin. Examples of esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon include ethylene glycol monoacetate, propanediol
35 monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates, glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term "chlorohydrin" is used here to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom which are attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Hence the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin; in other words, it has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and mixtures thereof, and the chlorohydrin in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the treatment of petrochemical natural resources, for example petroleum, natural gas and coal. Among these materials the organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms are preferred. When the chlorohydrin is dichloropropanol or chloropropanediol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol obtained generally starting from petrochemical resources. When the chlorohydrin is chloroethanol, ethylene and "synthetic" ethylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" ethylene glycol is meant an ethylene glycol obtained generally starting from petrochemical resources. When the chlorohydrin is monochloropropanol, propylene and "synthetic" propylene glycol are particularly preferred. By "synthetic" propylene glycol is meant a propylene glycol obtained generally starting from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the treatment of renewable natural resources. Among these materials "natural" ethylene glycol, "natural" propylene glycol and "natural" glycerol are preferred. "Natural" ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained, for example, by conversion of sugars via thermochemical processes, it being

possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in "Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these
5 processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenating xylose. The xylose may be obtained, for example, by hydrolysing the hemicellulose present in maize fibres. By "natural glycerol" or by "glycerol obtained starting from renewable
10 raw materials" is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained in the course of conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used for preparing the natural glycerol
15 mention may be made of all customary oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soyabean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

20 It is also possible to utilize used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used it is also possible to indicate oils partially modified, for example, by polymerization or oligomerization, such as, for example, the stand oils of linseed oil and sunflower oil, and blown vegetable oils.

25 One particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242,
30 FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process may be a biodiesel production process.

35 The chloroethanol may be obtained starting from these raw materials by any process. The processes of hypochlorinating ethylene and of chlorinating

“synthetic” and/or “natural” ethylene glycol are preferred. The process of chlorinating “synthetic” and/or “natural” ethylene glycol is particularly preferred.

5 The chloropropanol may be obtained starting from these raw materials by any process. The processes of hypochlorinating propylene and chlorinating “synthetic” and/or “natural” propylene glycol are preferred. The process of chlorinating “synthetic” and/or “natural” propylene glycol is particularly preferred.

10 The chloropropanediol may be obtained starting from these raw materials by any process. The process of chlorinating “synthetic” and/or “natural” glycerol is preferred.

15 The dichloropropanol may be obtained starting from these raw materials by any process. The processes of hypochlorinating allyl chloride, chlorinating allyl alcohol and chlorinating “synthetic” and/or “natural” glycerol are preferred. The process of chlorinating “synthetic” and/or “natural” glycerol is particularly preferred.

20 In the process for preparing the epoxide according to the invention, it is preferable for at least a fraction of the chlorohydrin to be prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be “synthetic” or “natural” in the senses defined above.

25 In the preparation process according to the invention, when the epoxide is epichlorohydrin, preference is given to “natural” glycerol, in other words glycerol obtained in the course of biodiesel production or in the course of conversions of animal or vegetable oils or fats, the conversions being selected from saponification, transesterification and hydrolysis reactions. Glycerol obtained by transesterification of fats or oils of vegetable or animal origin, the transesterification being carried out in the presence of a heterogeneous catalyst, is particularly preferred. In the process for preparing the epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be as described in the patent application entitled “Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons”, filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

35 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, the metals being expressed in the form of elements, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg, is reacted with a chlorinating agent.

5 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin obtained starting from the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof by reaction with a chlorinating agent may be employed, for example, in accordance with the process described in application WO 2005/054167 of
10 SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference.

 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the mixtures thereof may be a crude product or a purified product as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from
15 page 2 line 8 to page 4 line 2.

 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the mixture thereof may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content of less than or equal to 5 g/kg, as described in the application
20 entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

 In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline
25 earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is less than or equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and, in certain cases, less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or
30 equal to 0.1 µg/kg.

 In the process according to the invention, the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and caesium, often sodium and potassium, and frequently sodium.

 In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the
35 lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less

than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

5 In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

10 In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

15 In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

20 In the process according to the invention, the caesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

25 In the process according to the invention, the alkaline earth elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium, and frequently calcium.

30 In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

35 In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

5 Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

10 Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the alkali metals and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

15 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof may be hydrogen chloride and/or hydrochloric acid as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

20 Particular mention is made of a chlorinating agent which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous. The hydrogen chloride may originate from a process for pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, a vinyl chloride preparation, a process for preparing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), metal pickling processes, or the reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as sodium chloride, 25 potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated 30 aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride or a combination of the two.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of 35 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride, preferably anhydrous, obtained

from a process for preparing allyl chloride and/or chloromethanes and/or of chlorinolysis and/or of high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent",
5 filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof and a chlorinating agent, the latter
10 agent containing at least one of the following compounds: nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound selected from saturated or unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures
15 thereof.

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof, and of an
20 aromatic hydrocarbon which is benzene.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes,
25 chlorobenzenes and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.
30

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating
35 agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or from a process for preparing chloromethanes and/or from a process of

chlorinolysis and/or from a process of oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

5 In one advantageous embodiment of the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof contains no gaseous hydrogen chloride.

10 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, at page 6 lines 3 to 23.

15 Mention is made particularly of plant made of or covered with materials which under the reaction conditions are resistant to chlorinating agents, especially to hydrogen chloride. Mention is made more particularly of plant made of enamelled steel or of tantalum.

20 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in apparatus made of or covered with materials which are resistant to chlorinating agents, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

25 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises a step wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and at least one other step carried out in apparatus made of or covered with materials resistant to the chlorinating agent under the conditions in which said step is performed.

30 Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride), polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and graphite, including impregnated graphite.

35 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in a reaction medium as described in the application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated
5 here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for producing chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-
10 state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a sum content, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of more than 1.1 mol% and less than or equal to 30 mol%, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

15 The organic part of the liquid reaction medium consists of all of the organic compounds in the liquid reaction medium, in other words the compounds whose molecule contains at least 1 carbon atom.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of
20 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than
25 or equal to 200°C, especially adipic acid and adipic acid derivatives.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times
30 as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 8 line 6 to page 10 line 10.

Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

35 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, at page 11 lines 12 to 36.

5 Mention is made particularly of an organic solvent such as chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol, and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy reaction products such as at least partly chlorinated and/or esterified
10 oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the
15 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin
20 wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the boiling temperature of said compounds under a pressure of 1 bar absolute being at least
25 15°C greater than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is preferably
30 carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be single-phase or multi-phase.

 The liquid reaction medium is composed of the entirety of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the reaction temperature.

35 The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction

intermediates, the reaction products and the reaction by-products.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

5 The impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, fatty acid esters with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

10 When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities of the glycerol may include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, fatty acid esters with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

15 The reaction intermediates may include monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and the esters of polychlorohydrins.

20 When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates may include the monochlorohydrin of glycerol and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol, and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, as appropriate, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

25 By reaction products are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or may be the water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, at page 2 lines 22 to 28, at page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

30 The by-products may include, for example, partly chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products may include, for example, the partly chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

35 The reaction intermediates and the by-products may be formed in the various steps of the process, such as, for example, during step (a) and during the

treatment steps subsequent to step (b).

The liquid reaction medium may thus comprise the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent, dissolved or dispersed in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, the solvent and the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the reaction products and the reaction by-products.

Steps (a), (b) and (c) of the process for preparing the epoxide according to the invention may be conducted independently in batch mode or in continuous mode. Continuous mode is preferred. Continuous mode for the 3 steps is particularly preferred.

In the preparation process according to the invention the organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof, or a product not originating from that process. In this latter case, the organic acid may be an organic acid used to catalyse the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent. The organic acid may also be a mixture of organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Preference is given to using an organic acid which is not obtained during the preparation of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, this acid being used as a catalyst of the reaction between the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent. Preference is given to using, in particular, acetic acid or adipic acid.

In the process according to the invention, the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with an organic acid, before, during or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

In the process according to the invention, the chlorohydrin may be separated from the other compounds of the reaction medium in accordance with methods as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 12 line 1 to page 16 line 35 and at page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above, and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst and the solvent, the solvent, the catalyst, the reaction intermediates, the water and the reaction by-products.

Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a

water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by separation of the chlorohydrin by decantation.

5 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out according to methods as described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20 May 2005, and the
10 content of which is incorporated here by reference. A separation method including at least one separating operation intended to remove the salt from the liquid phase is particularly preferred.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a
15 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used contains at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separating operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more
20 particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used contains at least one sodium and/or
25 potassium chloride and/or sulphate and wherein the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Mention is also made particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating
30 agent in a reaction mixture, (b) a fraction of the reaction mixture containing at least the water and the chlorohydrin is removed continuously or periodically, (c) at least one part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step, and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by supplying water to said distillation step. Mention is made very particularly of a
35 process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture

thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) a fraction of the reaction mixture containing at least the water in the chlorohydrin is removed continuously or periodically, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step, wherein the ratio between the
5 hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the ratio of hydrogen chloride/water concentrations in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the
10 chlorohydrin and the other compounds can be separated from the reaction medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof by methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present
15 application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin comprising the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing
20 the chlorohydrin and esters of a chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), so as to react, at a temperature greater than or equal to 20°C, with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly,
25 esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more particularly of a process wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin and the other compounds can be separated from the reaction
30 medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof by methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the
35 content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by

reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50% by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated hydrocarbon or the mixture thereof, relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a process comprising the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to a distilling and/or stripping operation wherein polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to separate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin, having a reduced chlorinating agent content as compared with that of the fraction removed in step (b).

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin and the other compounds of the reaction medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be separated by methods as described in the application entitled "Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin comprising the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distilling and/or stripping treatment so as to give a batch concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters, and (c) at least a fraction of the batch obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to give a portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40% by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation and the treatment of the other compounds of the reaction medium from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out by methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. One preferred treatment consists in subjecting a fraction of the reaction by-products to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin comprising the following steps: (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, a chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a part of the mixture obtained in step (a) is removed and this part is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of its removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from decantation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation and adsorption operations or combinations of at least two thereof.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, said chloropropanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and of 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the two isomers, preferably more than 5% by weight and in particular more than 50%. The mixture usually contains less than 99.9% by weight of the two isomers, preferably less than 95% by weight and very particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the isomers 1-chloropropan-2-ol and

2-chloropropan-1-ol is usually greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is usually less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

5 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, said chloroethanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomer 2-chloroethanol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the isomer, preferably more than 5% by weight and in particular more than 50%. The mixture usually contains less than 99.9% by weight of the isomer, preferably less than 95% by weight and very 10 particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

15 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, said dichloropropanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and of 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1% by weight of the two isomers, preferably more than 5% by weight and in particular more than 50%. The mixture usually contains less than 99.9% by weight of the 20 two isomers, preferably less than 95% by weight and very particularly less than 90% by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

25 The mass ratio between the isomers 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol is usually greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferably greater than or equal to 7.0 and, with very particular preference, greater than or equal to 20.0. This ratio is usually less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

30 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol and is obtained in a process starting from allyl chloride, the isomer mixture exhibits a 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio which is often from 0.3 to 0.6, typically approximately 0.5. When the dichloropropanol is obtained in a process starting from synthetic and/or natural 35 glycerol, the 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is commonly greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0

and very particularly greater than or equal to 9.0. When the dichloropropanol is obtained starting from allyl alcohol, the 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is often of the order of 0.1.

5 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, the mixture of isomers exhibits a 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio of generally greater than or equal to 0.5, often greater than or equal to 3 and frequently greater than or equal to 20.

10 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin may include a high halogenated ketone content, particularly of chloroacetone, as described in patent application FR 05.05120 of 20/05/2005, filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic distillation in the presence of water, or by subjecting the chlorohydrin to a
15 dehydrochlorination treatment as described in this application, from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products, and which comprises at least one treatment for removing at least some of the halogenated ketones formed.
20 Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin at least a fraction of which is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a dehydrochlorination treatment, and a treatment by azeotropic distillation of a
25 water/halogenated ketone mixture, the intention of which is to remove at least some of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the chlorohydrin may be subjected to a dehydrochlorination reaction to produce an
30 epoxide as described in patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

In the process for preparing an epoxide according to the invention, the epoxide is formed during the reaction of dehydrochlorinating the chlorohydrin with the basic compound.

35 In a first embodiment of the process for preparing an epoxide according to the invention, a fraction of the reaction medium obtained in step (a) is

withdrawn, this fraction having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), and the basic compound is added to it during the withdrawal.

The chlorohydrin content of this fraction is generally greater than or equal to 10 g/kg, often greater than or equal to 400 g/kg and in particular greater than
5 or equal to 500 g/kg. Said content is generally less than or equal to 750 g/kg, often less than or equal to 650 g/kg and in particular less than or equal to 600 g/kg.

The chlorinating agent content of the fraction of the mixture obtained in step (a) is generally greater than or equal to 10 g/kg, often greater than or equal
10 to 20 g/kg and in particular greater than or equal to 30 g/kg. Said content is generally less than or equal to 150 g/kg, often less than or equal to 130 g/kg and in particular less than or equal to 100 g/kg.

The total organic acid content of the fraction of the mixture obtained in step (a) is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to
15 2 g/kg and in particular greater than or equal to 5 g/kg. Said content is generally less than or equal to 40 g/kg, often less than or equal to 20 g/kg and in particular less than or equal to 10 g/kg. By total organic acid content is meant the sum of the amounts of organic acid per se, of esters of the organic acid and of salts of the organic acid, this sum being expressed as organic acid per se.

20 In a second embodiment of the process for preparing an epoxide according to the invention, a fraction of the medium obtained in step (a) is withdrawn, this fraction having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), this fraction is subjected to one or more separation treatments, for example evaporation, stripping and/or distillation, so as to give a part enriched with
25 chlorohydrin and with water.

The concentrations of the different species present in this part may vary greatly as a function in particular of the raw materials employed, for example the type of chlorinating agent, hydrogen chloride in anhydrous form or in aqueous solution, the water content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or else
30 the type of organic acid used as catalyst, or as a function of the separation treatment. Surprisingly the process according to the present invention may be employed in all of these cases.

The chlorohydrin content of the part enriched with chlorohydrin and with water is generally greater than or equal to 10 g/kg, often greater than or equal to
35 400 g/kg and in particular greater than or equal to 500 g/kg. Said content is generally less than or equal to 750 g/kg, often less than or equal to 600 g/kg and

in particular less than or equal to 700 g/kg.

The chlorinating agent content of this part is generally greater than or equal to 10 g/kg, often greater than or equal to 20 g/kg and in particular greater than or equal to 30 g/kg. Said content is generally less than or equal to 150 g/kg, often
5 less than or equal to 130 g/kg and in particular less than or equal to 100 g/kg.

The total organic acid content of this part is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to 2 g/kg and in particular greater than or equal to 5 g/kg. Said content is generally less than or equal to 40 g/kg, often less than or equal to 25 g/kg and in particular less than or equal to 100 g/kg.

10 In a first variant of this second embodiment, the basic compound is added to this part enriched with chlorohydrin and with water.

In a second variant of this second embodiment, the part enriched with chlorohydrin and with water is subjected to a decantation so as to give a first portion enriched with water and a second portion enriched with chlorohydrin.

15 This decantation may be carried out, for example, in the reflux reservoir of a distillation column or at any desired subsequent stage, such as, for example, a stage of storage or of secondary distillation for the purposes of purification. The devices for carrying out this phase separation are described for example in Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, Robert H. Perry, Don
20 Green, 1984, sections 21-64 to 21-68.

The chlorohydrin, water and chlorinating agent contents in these two portions may be easily deduced from the ternary diagrams of the compositions of chlorohydrin/water/chlorinating agent mixtures. A ternary diagram of this kind for the 1,3-dichloropropanol/water/hydrogen chloride mixture may be found in
25 G.P. Gibson, The preparation, properties, and uses of glycerol derivatives, Part III, The chlorohydrins, pages 970 to 975.

The first portion may contain the chlorohydrin. The chlorohydrin content is generally less than or equal to 300 g/kg, often less than or equal to 250 g/kg and in particular less than or equal to 200 g/kg.

30 The chlorinating agent content of this first portion is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to 10 g/kg and in particular greater than or equal to 20 g/kg. Said content is generally less than or equal to 250 g/kg, often less than or equal to 200 g/kg and in particular less than or equal to 150 g/kg.

35 The total organic acid content of this first portion is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to 2 g/kg and in particular greater

than or equal to 3 g/kg. Said content is generally less than or equal to 100 g/kg, often less than or equal to 50 g/kg and in particular less than or equal to 30 g/kg.

The chlorohydrin content of the second portion is generally greater than or equal to 600 g/kg, often greater than or equal to 700 g/kg and in particular
5 greater than or equal to 800 g/kg.

The chlorinating agent content of this second portion is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to 5 g/kg and in particular greater than or equal to 10 g/kg. Said content is generally less than or equal to 50 g/kg, often less than or equal to 40 g/kg and in particular less than or equal to
10 30 g/kg.

The organic acid content of this second portion is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to 5 g/kg and in particular greater than or equal to 10 g/kg. Said content is generally less than or equal to 150 g/kg, often less than or equal to 70 g/kg and in particular less than or equal to 30 g/kg.

15 The chlorohydrin ester content of this second portion is generally greater than or equal to 1 g/kg, often greater than or equal to 5 g/kg and in particular greater than or equal to 10 g/kg. Said content is generally less than or equal to 140 g/kg, often less than or equal to 70 g/kg and in particular less than or equal to 30 g/kg.

20 In a first aspect of this second variant, the basic agent is added solely to the first portion enriched with water.

In a second aspect of this second variant, the basic agent is added solely to the second portion enriched with chlorohydrin.

In a third aspect of this second variant, the basic agent is added to the first
25 portion enriched with water and to the second portion enriched with chlorohydrin.

In a fourth aspect of this second variant, the basic agent is added to a mixture of the first portion enriched with water and the second portion enriched with chlorohydrin. The mixture may contain variable proportions of these two
30 portions. The ratio by weight of the first portion enriched with water to the second portion enriched with chlorohydrin varies generally from 1/99 to 99/1, often from 89/11 to 11/89, frequently from 81/19 to 19/81, and in particular from 41/59 to 59/41.

An advantage of this second variant is that it is possible to know exactly
35 the composition of the portions deployed in the dehydrochlorination reaction with the basic agent. This is because the composition of each of the portions is

defined by the conditions under which the phase separation is operated, such as the temperature, the pressure and the composition of the fraction of the mixture obtained in step (a), including in particular the chlorinating agent content, the organic acid content and the chlorohydrin ester content. Knowledge of the composition of each of the portions deployed in the dehydrochlorination reaction in step (c) makes it possible to control this step more effectively.

In a third embodiment of the process for preparing an epoxide according to the invention, a fraction of the medium obtained in step (a) is withdrawn, this fraction having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), this fraction is subjected to an evaporating, stripping or distillation treatment so as to give a part enriched with chlorohydrin, and the basic compound is added to this part.

The chlorohydrin content of this part is generally greater than or equal to 100 g/kg, often greater than or equal to 200 g/kg and in particular greater than or equal to 400 g/kg.

The chlorinating agent content of this part is generally greater than or equal to 0.01 g/kg, often greater than or equal to 0.05 g/kg and in particular greater than or equal to 0.1 g/kg. Said content is generally less than or equal to 110 g/kg, often less than or equal to 80 g/kg and in particular less than or equal to 65 g/kg.

The organic acid content of this part is generally greater than or equal to 0.01 g/kg, often greater than or equal to 0.1 g/kg and in particular greater than or equal to 1 g/kg. Said content is generally less than or equal to 270 g/kg, often less than or equal to 200 g/kg and in particular less than or equal to 130 g/kg.

Evaporation is intended to denote the separation of a substance by heating, under reduced pressure where appropriate.

Stripping is intended to denote the separation of a substance by vapour-mediated entrainment from a body which does not dissolve in said substance. In the process according to the invention, this body may be any desired compound which is inert relative to the chlorohydrin, such as, for example, water vapour, air, nitrogen or carbon dioxide. These same compounds may constitute the gaseous stream optionally present in the evaporation treatment.

Distillation is intended to denote the direct passage from the liquid state to the gaseous state and then condensation of the vapours obtained. By fractional distillation is meant a sequence of distillations conducted on the vapours successively condensed. The fractional distillation treatment is preferred.

The various embodiments may be combined with one another in any

desired way.

By basic compound is meant basic organic compounds or basic inorganic compounds. Basic inorganic compounds are preferred. These basic inorganic compounds may be oxides, hydroxides and salts of metals, such as carbonates, hydrogen carbonates, phosphates or mixtures thereof, for example. Among the metals, preference is given to alkali metals and alkaline earth metals. Sodium, potassium and calcium and mixtures thereof are particularly preferred. The basic inorganic compounds may be present in the form of solids, liquids or aqueous or organic solutions or suspensions. Aqueous solutions or suspensions are preferred. The solutions and suspensions of NaOH, of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, purified alkaline brine and mixtures thereof are particularly preferred. By purified alkaline brine is meant the caustic soda, containing NaCl, of the kind produced in a diaphragm electrolysis process. The amount of basic compound in the solution or suspension is generally greater than or equal to 1% by weight and preferably greater than or equal to 4% by weight. This amount is commonly less than or equal to 60% by weight. An amount of approximately 50% by weight is particularly appropriate.

The basic compound may be used in superstoichiometric, substoichiometric or stoichiometric amounts with respect to the chlorohydrin. When the basic compound is used in substoichiometric amounts it is usual to use not more than 2 moles of chlorohydrin per mole of base. It is common to use not more than 1.5 moles of chlorohydrin per mole of base and preferably not more than 1.05 moles of chlorohydrin per mole of base. When the basic agent is used in superstoichiometric amounts use is made of not more than 2 moles of base per mole of chlorohydrin. In this case it is customary to use at least 1.05 moles of base per mole of chlorohydrin.

The process for preparing the epoxide according to the invention may be integrated into an overall scheme for preparing an epoxide as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide from a chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that comprises at least one step of purifying the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process for dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic

hydrocarbon or a mixture thereof.

In the process according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably glycerol, the chlorohydrin is preferably dichloropropanol and the epoxide is preferably epichlorohydrin.

5 When the epoxide is epichlorohydrin the epoxide may be used for producing epoxy resins.

Figure 1 shows one particular scheme of plant which can be used for implementing the separation process according to the invention.

10 A reactor (4) is supplied in continuous mode or in batch mode with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof via line (1) and with catalyst via line (2); the chlorinating agent is supplied in continuous mode or in batch mode via line (3); a distillation column (6) is supplied via line (5) with vapours produced in reactor (4); a stream is withdrawn from column (6) via line (7) and
15 is introduced into a condenser (8), the stream obtained from the condenser is introduced via line (9) into a phase separator (10), in which the aqueous phase and organic phase are separated. A fraction of the stream from line (7) may be withdrawn and conveyed into dehydrochlorinating reactor (31) via line (37). Dehydrochlorinating reactor (31) is supplied with basic agent via line (32). A
20 stream containing the epoxide is withdrawn from reactor (31) via line (40). A fraction of the aqueous phase separated in phase separator (10) is optionally recycled via line (11) to the top of the column in order to maintain the reflux. Fresh water may be introduced into line (11) via line (12). The production of chlorohydrin is distributed between the organic phase withdrawn via line (14)
25 and the aqueous phase withdrawn via line (13). A fraction of the stream from line (13) may be withdrawn and conveyed into a dehydrochlorinating reactor (31) via line (38). A fraction of the stream from line (14) may be withdrawn and conveyed into a dehydrochlorinating reactor (31) via line (39). Another part of the stream from line (14) may optionally be conveyed to the
30 reflux of column (6) via line (30). The residue from column (6) may be recycled to reactor (4) via line (15). A fraction of heavy products is withdrawn from the reactor and is introduced via line (17) into an evaporator (18), in which a partial evaporation is conducted, for example, by heating or by gas purging with nitrogen or water vapour; the gaseous phase containing the majority of the
35 chlorinating agent from stream (17) is recycled via line (19) to column (6) or via line (20) to reactor (4). Another fraction of heavy products is withdrawn from

reactor (4) via line (16), a part of which is conveyed into a dehydrochlorinating reactor (31) via line (34). A fraction of the stream from line (17) may be withdrawn and conveyed into a dehydrochlorinating reactor (31) via line (35). A fraction of the stream from line (21) may be withdrawn and conveyed into a dehydrochlorinating column (31) via line (33). A distillation or stripping column (22) is supplied with the liquid phase from stripping apparatus (18) via line (21); the major part of the chlorohydrin is collected at the top of column (22) via line (23) and the residue, which contains esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorohydrin is introduced via line (24) into the filtration column (25), in which the liquid phase and solid phase are separated; the liquid phase is recycled via line (26) to reactor (4). A fraction of the stream from line (23) may be withdrawn and conveyed into a dehydrochlorinating column (31) via line (36). A solid may be withdrawn from the filtration unit (25) via line (27) in the form of a solid or of a solution. Solvents may be added to filtration unit (25) via lines (28) and (29) for the washing and/or the dissolving of the solid, and may be withdrawn via line (27).

The examples which follow are intended to illustrate the invention, though without subjecting it to any limitation.

Example 1 (in accordance with the invention)

A mixture containing 80 g of dichloropropanol (0.62 mol), 9.7 g of hydrogen chloride (0.27 mol), 30 g of water and 1.3 g of acetic acid is preheated to 95°C in a reactor surmounted by a distillation column. Over 30 minutes 132 g of a 280 g/kg aqueous solution of caustic soda are added thereto at a temperature of 95°C and at a pressure of 0.59 bar. A mixture containing epichlorohydrin and water is removed continuously. After 20 minutes of additional reaction, after the end of the addition, 53.9 g of epichlorohydrin (0.58 mol) are recovered.

Example 2 (in accordance with the invention)

A mixture containing 80 g of dichloropropanol (0.62 mol), 9.7 g of hydrogen chloride (0.27 mol), 900 g of water and 1.3 g of acetic acid is preheated to 95°C in a reactor surmounted by a distillation column. Over 30 minutes 132 g of a 280 g/kg aqueous solution of caustic soda are added thereto at a temperature of 95°C and at a pressure of 0.59 bar. A mixture containing epichlorohydrin and water is removed continuously. After 40 minutes of additional reaction, after the end of the addition, 52.2 g of epichlorohydrin (0.56 mol) are recovered.

CLAIMS

1. Process for preparing an epoxide, wherein a reaction medium resulting from the reaction of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction medium containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.
2. Process according to Claim 1, wherein the subsequent chemical reaction is a dehydrochlorination reaction.
3. Process according to Claim 2, wherein the dehydrochlorination reaction is carried out by adding a basic compound to the reaction medium.
4. Process for preparing an epoxide, comprising the following steps:
 - (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction medium containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction medium containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium
 - (b) at least a fraction of the reaction medium obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a)
 - (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at least partially with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid, so as to form the epoxide and salts.
5. Process according to Claim 4, wherein, in the subsequent step, a fraction of the reaction medium obtained in step (a) is withdrawn, this fraction

having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), and the basic compound is added to it during the withdrawal.

6. Process according to Claim 4 or 5, wherein, in the subsequent step, a fraction of the reaction medium obtained in step (a) is withdrawn, this fraction
5 having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), this fraction is subjected to a treatment of evaporating and/or stripping and/or distilling so as to give a part enriched with chlorohydrin, with chlorohydrin esters and with water, and the basic compound is added to the part enriched with chlorohydrin, with chlorohydrin esters and with water.

10 7. Process according to Claim 6, wherein the part enriched with chlorohydrin, with chlorohydrin ester and with water is subjected to a decantation treatment so as to give a first position enriched with water and a second portion enriched with chlorohydrin and with chlorohydrin ester, and the
15 basic agent is added to the first portion, to the second portion or to a mixture of the two portions.

8. Process according to Claim 7, wherein the mass ratio between the first portion and the second portion in the mixture is greater than or equal to 1/99 and less than or equal to 99/1.

20 9. Process according to any one of Claims 4 to 8, wherein, in the subsequent step, a fraction of the reaction medium obtained in step (a) is withdrawn, this fraction having the same composition as the reaction medium obtained in step (a), this fraction is subjected to a distillation treatment so as to give a part enriched with chlorohydrin and with chlorohydrin ester, and the basic compound is added to this part.

25 10. Process according to any one of Claims 4 to 9, wherein the fraction of the reaction medium obtained in step (a) has a chlorohydrin content of greater than or equal to 100 g/kg and less than or equal to 700 g/kg, a chlorinating agent content of greater than 1 g/kg and less than or equal to 200 g/kg and a total organic acid content of greater than or equal to 1 g/kg and less than or equal to
30 500 g/kg.

11. Process according to Claim 6, wherein the part enriched with chlorohydrin and with water has a chlorohydrin content of greater than or equal

to 10 g/kg and less than or equal to 850 g/kg, a chlorinating agent content of greater than 0.01 g/kg and less than or equal to 110 g/kg of chlorinating agent and a total organic acid content of greater than or equal to 0.01 g/kg and less than or equal to 270 g/kg of organic acid.

5 12. Process according to Claim 7, wherein the portion enriched with water has a chlorohydrin content of less than or equal to 500 g/kg of chlorohydrin, a chlorinating agent content of greater than 5 g/kg and less than or equal to 500 g/kg and a total organic acid content of greater than or equal to 0.01 g/kg and less than or equal to 5 mol/kg, and the portion enriched with chlorohydrin
10 contains at least 400 g/kg of chlorohydrin, from 1 ppm by weight to 50 g/kg of chlorinating agent and from 0.0001 to 5 mol/kg of organic acid.

 13. Process according to Claim 9, wherein the part enriched with chlorohydrin has a chlorohydrin content of greater than or equal to 100 g/kg, a chlorinating agent content of greater than 0.01 g/kg and less than or equal to
15 110 g/kg and a total organic acid content of greater than or equal to 0.01 g/kg and less than or equal to 270 g/kg.

 14. Process according to any one of Claims 1 to 13, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is obtained starting from renewable
20 materials.

 15. Process according to any one of Claims 1 to 14, wherein the chlorinating agent contains hydrogen chloride.

 16. Process according to Claim 15, wherein the hydrogen chloride is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of hydrogen
25 chloride, or is an aqueous solution of hydrogen chloride.

 17. Process according to any one of Claims 4 to 16, wherein the reaction of step (a) is catalysed by the organic acid and the organic acid is not obtained during a process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

 18. Process according to any one of Claims 4 to 17, wherein the organic
30 acid is acetic acid or adipic acid.

19. Process according to any one of Claims 3 to 18, wherein the basic compound is selected from aqueous solutions or suspensions of NaOH, of Ca(OH)₂, purified alkaline brine and mixtures thereof and wherein the molar ratio of the basic compound and the chlorohydrin is greater than or equal to 0.5 and less than or equal to 2.

20. Process according to any one of Claims 1 to 19, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

21. Process according to any one of Claims 1 to 20, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

22. Process according to any one of Claims 1 to 21, wherein the epoxide is selected from ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

23. Process according to any one of Claims 20 to 22, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the chlorohydrin is dichloropropanol and the epoxide is epichlorohydrin.

24. Process according to Claim 23, wherein the epichlorohydrin is used for producing epoxy resins.

25 Process for preparing epichlorohydrin, wherein a mixture containing dichloropropanol, hydrogen chloride and an organic acid is reacted with an aqueous solution of a basic agent.

ABSTRACT

Process for preparing an epoxide from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent

Process for preparing an epoxide, wherein a reaction medium resulting from the reaction of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction medium containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction medium, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

No figure.

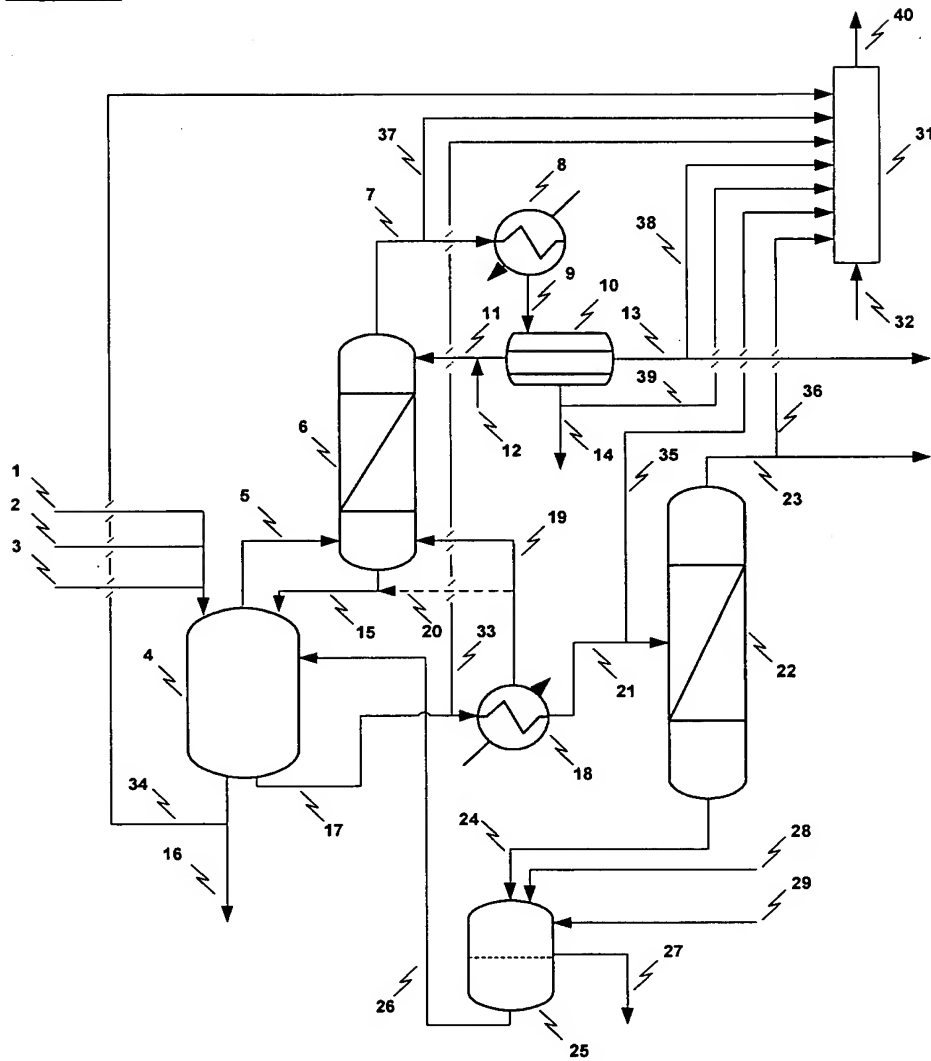
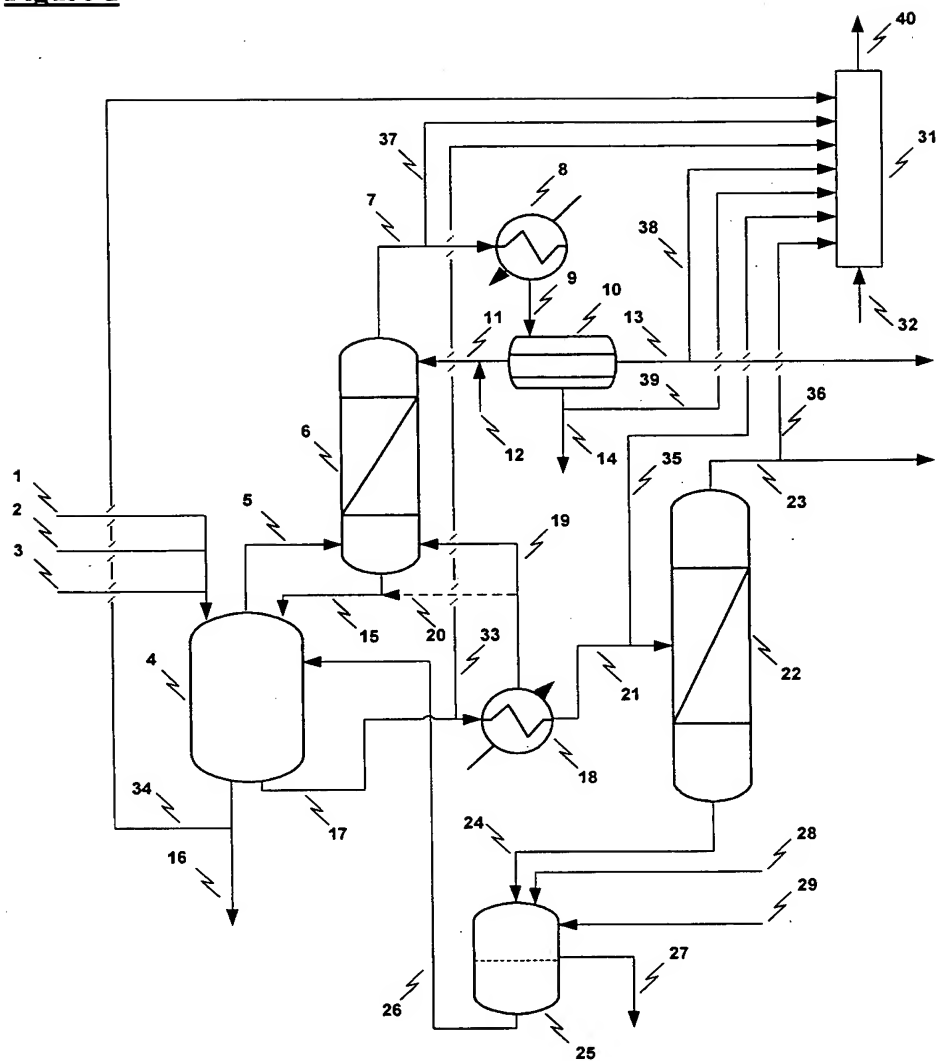
Figure 1

Figure 1



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/100318 A2

(51) Classification internationale des brevets : **Non classée**

(74) Mandataires : **VANDE GUCHT, Anne** etc.; SOLVAY
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue
de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062459

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince
Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **KRAFFT,**
Philippe [FR/BE]; Avenue Simonne, 21a, B-1640 Rhode
Saint Genèse (BE). **GILBEAU, Patrick** [BE/BE];
Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte
(BE). **BALTHASART, Dominique** [BE/BE]; Rue du
Château Beyaerd, 150, B-1120 Bruxelles (BE). **SMETS,**
Valentine [BE/BE]; 27, Avenue Charles Gilisquet, B-1030
Bruxelles (BE).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN EPOXIDE STARTING WITH A POLYHYDROXYLATED ALIPHATIC HYDRO-
CARBON AND A CHLORINATING AGENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN EPOXYDE AU DEPART D'UN HYDROCARBURE ALIPHATIQUE POLY
HYDROXYLE ET D'UN AGENT DE CHLORATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an epoxide which consists in subjecting in a reaction medium resulting from the reaction between a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or a mixture thereof, and a chlorinating agent, the reaction medium containing at least 10 mg of chlorohydrin per kg of reaction medium, to a subsequent chemical reaction without any intermediate treatment.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.



WO 2006/100318 A2

Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure
aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un époxyde. Les époxydes sont des matières premières importantes pour la production d'autres composés.

L'oxyde d'éthylène est utilisé par exemple pour la production d'éthylène glycol, de di et polyéthylène glycols, de mono--, di- et triéthanolamines, etc. (voir K. Weissmerl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 149). L'oxyde de propylène est un intermédiaire important dans la fabrication de 1,2-propylène glycol, de dipropylène glycol, d'éthers du propylène glycol, d'isopropylamines etc. (voir K. Weissmerl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 275). L'épichlorhydrine est une matière première importante pour la production de glycérol, de résines époxy, d'élastomères synthétiques, d'éthers de glycidyle, de résines polyamides, etc. (voir Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Vol. A9, p.539).

Dans la production industrielle de l'oxyde de propylène, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : hypochloration du propylène en monochloropropanol et déshydrochloration du monochloropropanol en oxyde de propylène par une solution aqueuse alcaline.

Dans la production industrielle de l'épichlorhydrine, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : chloration substitutive radicalaire à haute température du propylène en chlorure d'allyle, hypochloration du chlorure d'allyle ainsi synthétisé en dichloropropanol et déshydrochloration du dichloropropanol en épichlorhydrine par une solution aqueuse alcaline. Une autre technologie utilisée à plus petite échelle comprend les étapes suivantes :

- 2 -

acétoxylation catalytique du propylène en acétate d'allyle, hydrolyse de l'acétate d'allyle en alcool allylique, chloration catalytique de l'alcool allylique en dichloropropanol et déshydrochloration alcaline du dichloropropanol en épichlorhydrine. D'autres technologies qui n'ont pas encore reçu d'application industrielle peuvent être envisagées parmi lesquelles l'oxydation catalytique directe du chlorure d'allyle en épichlorhydrine au moyen de peroxyde d'hydrogène ou la chloration du glycérol en dichloropropanol suivie d'une déshydrochloration alcaline du dichloropropanol ainsi formé en épichlorhydrine.

La demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA décrit un procédé de fabrication de dichloropropanol par réaction entre du glycérol et du chlorure d'hydrogène en présence d'un acide organique comme catalyseur. Dans ce procédé, on sépare le dichloropropanol des autres produits de la réaction, du chlorure d'hydrogène et de l'acide organique et on soumet le dichloropropanol à une réaction de déshydrochloration de façon à obtenir des produits de réaction contenant de l'épichlorhydrine. La déshydrochloration peut être effectuée en présence d'un agent basique et notamment d'une solution aqueuse d'un agent basique. La séparation de l'acide organique est délicate s'il forme un azéotrope avec l'eau ou si sa volatilité relative est significative dans le mélange ternaire eau-dichloropropanol-chlorure d'hydrogène et dans ce cas, le dichloropropanol est également contaminé par les esters qu'il forme avec l'acide organique.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un époxyde qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

La réaction chimique ultérieure est de préférence une réaction de déshydrochloration.

La réaction de déshydrochloration est de préférence effectuée en ajoutant un composé basique au milieu réactionnel.

L'invention concerne plus spécifiquement un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

(a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec

un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel,

- (b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a),
- (c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

On a maintenant trouvé qu'une séparation de l'acide organique et de ses dérivés n'est pas indispensable car en soumettant un mélange contenant de la chlorhydrine, l'agent de chloration et un acide organique à une réaction avec un composé basique, on peut produire un époxyde avec un excellent rendement. De façon surprenante, la formation de sels résultant de la neutralisation de l'agent de chloration et de l'acide organique par le composé basique et l'hydrolyse des esters formés entre la chlorhydrine et l'acide organique ne perturbent pas le procédé de fabrication de l'époxyde, même lorsque des quantités substantielles d'acide organique sont présentes à l'étape de réaction (c) avec le composé basique. Un avantage notable du procédé est qu'il n'est pas nécessaire de séparer l'agent de chloration et l'acide organique utilisés dans l'étape de fabrication de la chlorhydrine.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol et l'épichlorhydrine, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'expression « oléfine » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins une liaison double carbone-carbone. Généralement le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone, tels que des

- 4 -

atomes d'hydrogène et des halogènes. Les oléfines préférées sont l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp³. L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp³ portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol,

le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être
5 présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol,
10 les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly
15 hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorohydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le
20 chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le
25 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, et les mélanges d'entre eux, et la chlorhydrine, dans le procédé selon l'invention peut être obtenue au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au
30 départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque la chlorhydrine est
35 le dichloropropanol, ou le chloropropanediol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par

glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend
5 désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque la chlorhydrine est le monochloropropanol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

10 Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des
15 procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse
20 catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou par « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables », on entend
25 désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de transestérification ou d'hydrolyse.

30 Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

5 Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

10 Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est
15 choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

20 Le chloroéthanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration de l'éthylène et de chloration de l'éthylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » sont préférés. Le procédé de chloration de l'éthylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » est particulièrement préféré.

25 Le chloropropanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration du propylène et de chloration du propylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » sont préférés. Le procédé de chloration du propylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » est particulièrement préféré.

30 Le chloropropanediol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Le procédé de chloration du glycérol « synthétique » et/ou « naturel » est préféré.

35 Le dichloropropanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration du chlorure d'allyle, de chloration de l'alcool allylique et de chloration du glycérol « synthétique »

et/ou « naturel » sont préférés. Le procédé de chloration du glycérol « synthétique » et/ou « naturel » est particulièrement préféré.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, il est préférable qu'au moins une fraction de la chlorhydrine soit fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être « synthétique » ou « naturel » aux sens définis ci-dessus.

Dans le procédé de fabrication selon l'invention, lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, le glycérol « naturel » c'est-à-dire obtenu au cours de la fabrication de biodiesel, ou au cours de transformations de graisses ou huiles, d'origine végétale ou animale, les transformations étant sélectionnées parmi les réactions de saponification, de trans-estérification et d'hydrolyse, est préféré. Le glycérol obtenu par trans-estérification de graisses ou huiles, d'origine végétale ou animale, et dans lequel la trans-estérification est réalisée en présence d'un catalyseur hétérogène, est particulièrement préféré. Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, le hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être tel que décrit dans la demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la mise en œuvre de la chlorhydrine obtenue au départ de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou de mélange d'entre eux, par réaction avec un agent de chloration, peut être effectuée par exemple selon le procédé décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA dont le contenu est ici incorporé par référence.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, et les mélanges d'entre eux, peut être un produit brut ou un

produit épuré tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, et le mélange d'entre eux, peut être présenter une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement

inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être le chlorure d'hydrogène et/ou l'acide chlorhydrique tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre. Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de chlorométhane et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de

composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par
5 référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés
10 suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.
15

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et
20 d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanes, les chloroéthanes, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène,
25 les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanes, les fluoroéthanes, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est
30 choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges. Mention est plus particulièrement
35 faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé

de fabrication de chlorométhanés et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

5 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, ne contient pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

10 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

15 Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

20 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

25 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un
30 équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les
35 perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

5 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

10 Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de
15 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être
20 effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

25 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique
30 poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester
35 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est

préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou
5 dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.
10

Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels
15 inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-
20 estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.
25

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.
30

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou être de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly
35 hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande

WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

5 Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de
10 l'étape (a) et au cours des étapes de traitement ultérieures à l'étape (b).

Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, les intermédiaires
15 réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

Les étapes (a), (b) et (c) du procédé fabrication de l'époxyde selon l'invention peuvent être menées indépendamment en mode batch ou en mode continu. Le mode continu est préféré. Le mode continu pour les 3 étapes est particulièrement préféré.

20 Dans le procédé de fabrication selon l'invention, l'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé pour
25 catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. On préfère utiliser un acide
30 organique qui n'est pas obtenu au cours de la fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, cet acide étant utilisé comme catalyseur de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. On préfère utiliser en particulier l'acide acétique ou de l'acide adipique.

35 Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique

polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur et le solvant, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20 mai 2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide est particulièrement préféré.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation

destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande PCT intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à

l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel

5 l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le

10 contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) on prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) on soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on

20 ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique

35

poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de fabrication l'époxyde selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite

d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau. Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 %

en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient
usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins
de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres
constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de
5 fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits
de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et
2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent,
supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence
10 supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de
manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est
usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le
dichloropropanol et que ce dernier est obtenu dans un procédé au départ de
15 chlorure d'allyle, le mélange d'isomères présente un rapport massique
1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol qui est souvent de 0,3 à 0,6,
typiquement d'environ 0,5. Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un
procédé au départ de glycérol synthétique et/ou naturel, le rapport massique
1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est habituellement supérieur
20 ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0 et tout particulièrement
supérieur ou égal à 9,0. Lorsque le dichloropropanol est obtenu au départ
d'alcool allylique, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol :
2,3-dichloro-propane-1-ol est souvent de l'ordre de 0,1.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le
25 dichloropropanol, le mélange d'isomères présente un rapport massique
1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol généralement supérieur ou
égal à 0,5, souvent supérieur ou égal à 3 et fréquemment supérieur ou égal à 20.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la
chlorhydrine peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en
30 particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR
05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu
est ici incorporé par référence. La teneur en cétone halogénée peut être réduite
en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une
distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un
35 traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4,
ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un
5 procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone
10 halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la cétone halogénée formée est la chloroacétone.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, la chlorhydrine peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour
15 produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA.

Dans le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, l'époxyde est formé lors de la réaction de déshydrochloration du de la chlorhydrine par le composé basique.

20 Dans un premier mode de réalisation du procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, on prélève une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a) qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), et on y ajoute, pendant le prélèvement, le composé basique.

La teneur en chlorhydrine dans cette fraction est généralement supérieure
25 ou égale à 10 g/kg, souvent supérieure ou égale à 400 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 500 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 750 g/kg, souvent inférieure ou égale à 650 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 600 g/kg.

La teneur en agent de chloration dans la fraction du mélange obtenu à
30 l'étape (a) est généralement supérieure ou égale à 10 g/kg, souvent supérieure ou égale à 20 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 30 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 150 g/kg, souvent inférieure ou égale à 130 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 100 g/kg.

La teneur totale en acide organique dans la fraction du mélange obtenu à
35 l'étape (a) est généralement supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 2 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur est

généralement inférieure ou égale à 40 g/kg, souvent inférieure ou égale à 20 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 10 g/kg. Par teneur totale en acide organique, on entend désigner la somme des teneurs en acide organique tel quel, en esters de l'acide organique et en sels de l'acide organique, cette somme étant
5 exprimée en acide organique tel quel.

Dans un deuxième mode de réalisation du procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), on soumet cette fraction à un ou des traitements de séparation, par
10 exemple, une évaporation, un stripping, une distillation, de façon à obtenir une partie enrichie en chlorhydrine et en eau.

Les concentrations des différentes espèces présentes dans cette partie peuvent varier fortement notamment en fonction des matières premières engagées, par exemple le type d'agent de chloration, chlorure d'hydrogène
15 anhydre ou en solution aqueuse, la teneur en eau de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou encore le type d'acide organique utilisé comme catalyseur ou en fonction du traitement de séparation. De façon surprenante, le procédé selon la présente invention peut s'appliquer dans tous les cas de figure.

La teneur en chlorhydrine dans la partie enrichie en chlorhydrine et en eau
20 est généralement supérieure ou égale à 10 g/kg, souvent supérieure ou égale à 400 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 500 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 750 g/kg, souvent inférieure ou égale à 600 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 700 g/kg.

La teneur en agent de chloration dans cette partie est généralement
25 supérieure ou égale à 10 g/kg, souvent supérieure ou égale à 20 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 30 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 150 g/kg, souvent inférieure ou égale à 130 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 100 g/kg.

La teneur totale en acide organique dans cette partie est généralement
30 supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 2 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 40 g/kg, souvent inférieure ou égale à 25 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 100 g/kg.

Dans une première variante de ce deuxième mode de réalisation, on ajoute
35 le composé basique à cette partie enrichie en chlorhydrine et en eau.

Dans une deuxième variante de ce deuxième mode de réalisation, on soumet la partie enrichie en chlorhydrine et en eau à une opération de décantation de façon à obtenir une première portion enrichie en eau et une deuxième portion enrichie en chlorhydrine.

5 Cette décantation peut être réalisée par exemple, dans le réservoir de reflux d'une colonne de distillation ou à n'importe quelle étape ultérieure telle que par exemple un stockage ou une distillation secondaire pour épuration. Les dispositifs pour réaliser cette décantation sont décrits par exemple dans « Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, Robert H. Perry, Don Green,
10 1984, section 21-64 to 21-68 ».

 Les teneurs en chlorhydrine, en eau et en agent de chloration de ces deux portions peuvent être aisément déduites des diagrammes ternaires de compositions des mélanges chlorhydrine-eau-agent de chloration. Un tel diagramme ternaire pour le mélange 1,3-dichloropropanol-eau-chlorure
15 d'hydrogène peut être trouvé dans « ("G.P. Gibson, The preparation, properties, and uses of glycerol derivatives. Part III. The chlorohydrins., pages 970 à 975 ».

 La première portion peut contenir de la chlorhydrine. La teneur en chlorhydrine est généralement inférieure ou égale à 300 g/kg, souvent inférieure ou égale à 250 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 200 g/kg.

20 La teneur en agent de chloration dans cette première portion est généralement supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 10 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 20 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 250 g/kg, souvent inférieure ou égale à 200 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 150 g/kg.

25 La teneur totale en acide organique dans cette première portion est généralement supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 2 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 3 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 100 g/kg, souvent inférieure ou égale à 50 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 30 g/kg.

30 La teneur en chlorhydrine dans la deuxième portion est généralement supérieure ou égale à 600 g/kg, souvent supérieure ou égale à 700 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 800 g/kg.

 La teneur en agent de chloration dans cette deuxième portion est généralement supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 5 g/kg
35 et en particulier supérieure ou égale à 10 g/kg. Cette teneur est généralement

inférieure ou égale à 50 g/kg, souvent inférieure ou égale à 40 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 30 g/kg.

La teneur en acide organique dans cette deuxième portion est généralement supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 5 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 10 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 150 g/kg, souvent inférieure ou égale à 70 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 30 g/kg.

La teneur en esters de chlorhydrine dans cette deuxième portion est généralement supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 5 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 10 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 140 g/kg, souvent inférieure ou égale à 70 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 30 g/kg.

Dans un premier aspect de cette deuxième variante, on ajoute l'agent basique uniquement dans la première portion enrichie en eau.

Dans un deuxième aspect de cette deuxième variante, on ajoute l'agent basique uniquement dans la deuxième portion enrichie en chlorhydrine.

Dans un troisième aspect de cette deuxième variante, on ajoute l'agent basique dans la première portion enrichie en eau et dans la deuxième portion enrichie en chlorhydrine.

Dans un quatrième aspect de cette deuxième variante, on ajoute l'agent basique dans un mélange de la première portion enrichie en eau et de la deuxième portion enrichie en chlorhydrine. Le mélange peut contenir des proportions variables de ces deux portions. Le rapport en poids de la première portion enrichie en eau et de la deuxième portion enrichie en chlorhydrine varie généralement de 1/99 à 99/1, souvent de 89/11 à 11/89, fréquemment de 81/19 à 19/81, et en particulier de 41/59 à 59/41.

Un avantage de cette deuxième variante est qu'il est possible de connaître exactement la composition des portions engagées dans la réaction de déshydrochloration avec l'agent basique. La composition de chacune des portions est en effet définie par les conditions dans lesquelles on opère la décantation, telles que la température, la pression et la composition de la fraction du mélange obtenu à l'étape (a) dont notamment, la teneur en agent de chloration, la teneur en acide organique et la teneur en esters de chlorhydrine. La connaissance de la composition de chacune des portions engagées dans la réaction de déshydrochloration à l'étape (c) permet de mieux maîtriser cette étape.

Dans un troisième mode de réalisation du procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention, on prélève une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), on soumet cette fraction à un traitement d'évaporation, de stripping ou de distillation de façon à obtenir une part enrichie en chlorhydrine, et on ajoute le composé basique à cette part.

La teneur en chlorhydrine dans cette tranche est généralement supérieure ou égale à 100 g/kg, souvent supérieure ou égale à 200 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 400 g/kg.

La teneur en agent de chloration dans cette tranche est généralement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 110 g/kg, souvent inférieure ou égale à 80 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 65 g/kg.

La teneur en acide organique dans cette tranche est généralement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,1 g/kg et en particulier supérieure ou égale à 1 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 270 g/kg, souvent inférieure ou égale à 200 g/kg et en particulier inférieure ou égale à 130 g/kg.

Par évaporation, on entend désigner la séparation d'une substance par chauffage, éventuellement sous pression réduite.

Par stripping, on entend désigner la séparation d'une substance par l'entraînement au moyen de la vapeur d'un corps ne dissolvant pas cette substance. Dans le procédé selon l'invention, ce corps peut être n'importe quel composé inerte par rapport à la chlorhydrine tel que par exemple la vapeur d'eau, l'air, l'azote et le dioxyde de carbone. Ces mêmes composés peuvent constituer le flux gazeux, optionnellement présent dans le traitement d'évaporation.

Par distillation, on entend désigner le passage direct de l'état liquide à l'état gazeux puis condensation des vapeurs obtenues. Par distillation fractionnée, on entend une suite de distillations menées sur les vapeurs successivement condensées. Le traitement de distillation fractionnée est préféré.

Les différents modes de réalisation peuvent être combinés entre eux de n'importe quelle façon.

Par composé basique, on entend désigner des organiques basiques ou des inorganiques basiques. Les composés inorganiques basiques sont préférés. Ces composés inorganiques basiques peuvent être des oxydes, des hydroxydes et des

sels de métaux, comme des carbonates, des hydrogénocarbonates, des phosphates ou leurs mélanges, par exemple. Parmi les métaux, les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférés. Le sodium, le potassium et le calcium et leurs mélanges sont particulièrement préférés. Les composés inorganiques basiques peuvent se présenter sous la forme de solides, de liquides, de solutions ou de suspensions aqueuses or organiques. Les solutions ou les suspensions aqueuses sont préférées. Les solutions et suspensions de NaOH, de Ca(OH)₂, la saumure alcaline épurée et leurs mélanges sont particulièrement préférés. Par saumure alcaline épurée, on entend désigner de la soude caustique qui contient du NaCl telle que celle produite dans un procédé d'électrolyse à diaphragme. La teneur en composé basique dans la solution ou la suspension est généralement supérieure ou égale à 1 % en poids et de préférence supérieure ou égale à 4 % en poids. Cette teneur est habituellement inférieure ou égale à 60 % en poids. Une teneur d'environ 50 % en poids convient particulièrement bien.

Le composé basique peut être utilisé en quantités sur-stoechiométriques, sous-stoechiométriques ou stoechiométriques par rapport à la chlorhydrine. Lorsque le composé basique est utilisé en quantités sous-stoechiométriques, on utilise généralement au plus 2 moles de chlorhydrine par mole de base. On utilise souvent au plus 1,5 mole de chlorhydrine par mole de base et de préférence au plus 1,05 mole de chlorhydrine par mole de base. Lorsque l'agent basique est utilisé en quantités sur-stoechiométriques, on utilise au plus 2 mole de base par mole de chlorhydrine. Dans ce cas, on utilise généralement au moins de 1,05 mole de base par mole de chlorhydrine.

Le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

- 30 -

Dans le procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est de préférence le glycérol, la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol et l'époxyde est de préférence l'épichlorhydrine.

5 Lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, l'époxyde peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

La Figure 1 montre un schéma particulier d'installation utilisable pour mettre en œuvre le procédé de séparation selon l'invention.

Un réacteur (4) est alimenté en mode continu ou en mode batch avec de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, via la ligne (1) et en catalyseur via la
10 ligne (2), l'alimentation en agent de chloration est réalisée en mode continu ou en mode batch via la ligne (3), une colonne de distillation (6) est alimentée via la ligne (5) avec des vapeurs produites dans le réacteur (4), un flux est soutiré de la colonne (6) via la ligne (7) et est introduit dans un condenseur (8), le flux issu du
15 condenseur est introduit via la ligne (9) dans un décanteur (10) dans lequel des phases aqueuses et organiques sont séparées. Une fraction du flux de la ligne (7) peut être soutirée et envoyée dans réacteur de déshydrochloration (31) via la ligne (37). Le réacteur de déshydrochloration (31) est alimentée en agent basique via la ligne (32). Un flux contenant de l'époxyde est soutiré du
20 réacteur (31) via la ligne (40). Une fraction de la phase aqueuse séparée dans le décanteur (10) est optionnellement recyclée via la ligne (11) au sommet de la colonne pour maintenir le reflux. De l'eau fraîche peut être introduite dans la ligne (11) via la ligne (12). La production de chlorhydrine est distribuée entre la phase organique soutirée via la ligne (14) et la phase aqueuse soutirée via la
25 ligne (13). Une fraction du flux de la ligne (13) peut être soutirée et envoyée dans un réacteur de déshydrochloration (31) via la ligne (38). Une fraction du flux de la ligne (14) peut être soutirée et envoyée dans un réacteur de déshydrochloration (31) via la ligne (39). Une autre partie du flux de la ligne (14) peut optionnellement être envoyée au reflux de la colonne (6) via la
30 ligne (30). Le résidu de la colonne (6) peut être recyclé au réacteur (4) via la ligne (15). Une fraction des produits lourds est soutirée du réacteur et est introduite via la ligne (17) dans un évaporateur (18) dans lequel une opération partielle d'évaporation est menée par exemple par chauffage ou par balayage gazeux avec de l'azote ou de la vapeur d'eau, la phase gazeuse contenant la plus
35 majeure partie l'agent de chloration du flux (17) est recyclée via la ligne (19) à la colonne (6) ou via la ligne (20) au réacteur (4). Une autre fraction des produits

- 31 -

lourds est soutirée du réacteur (4) via la ligne (16) dont une partie est envoyée dans un réacteur de déshydrochloration (31) via la ligne (34). Une fraction du flux de la ligne (17) peut être soutirée et envoyée dans un réacteur de déshydrochloration (31) via la ligne (35). Une fraction du flux de la ligne (21) peut être soutirée et envoyée dans une colonne de déshydrochloration (31) via la ligne (33). Une colonne de distillation ou de stripping (22) est alimentée avec la phase liquide en provenance de l'appareil de stripping (18) via la ligne (21), la majeure partie de la chlorhydrine est recueillie au sommet de la colonne (22) via la ligne (23) et le résidu qui contient des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et de la chlorhydrine est introduit via la ligne (24) dans la colonne de filtration (25) dans laquelle des phases liquides et solides sont séparées, la phase liquide est recyclée via la ligne (26) au réacteur (4). Une fraction du flux de la ligne (23) peut être soutirée et envoyée dans une colonne de déshydrochloration (31) via la ligne (36). Un solide peut être soutiré de l'unité de filtration (25) via la ligne (27) sous la forme d'un solide ou d'une solution. Des solvants peuvent être ajoutés à l'unité de filtration (25) via les lignes (28) et (29) pour le lavage et/ou la dissolution du solide et soutirés via la ligne (27).

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Un mélange contenant 80 g de dichloropropanol (0,62 mol), 9,7 g de chlorure d'hydrogène (0,27 mol), 30 g d'eau et 1,3 g d'acide acétique est préalablement chauffé à 95 °C dans un réacteur surmonté d'une colonne de distillation. On y additionne en 30 minutes 132 g d'une solution aqueuse de soude caustique à 280 g/kg, à une température de 95 °C et à une pression de 0,59 bar. On élimine en continu un mélange contenant de l'épichlorhydrine et de l'eau. Après 20 min de réaction supplémentaires après la fin de l'addition, on récupère 53,9 g d'épichlorhydrine (0,58 mol).

Exemple 2 (conforme à l'invention)

Un mélange contenant 80 g de dichloropropanol (0,62 mol), 9,7 g de chlorure d'hydrogène (0,27 mol), 900 g d'eau et 1,3 g d'acide acétique est préalablement chauffé à 95 °C dans un réacteur surmonté d'une colonne de distillation. On y additionne en 30 minutes 132 g d'une solution aqueuse de soude caustique à 280 g/kg, à une température de 95 °C et à une pression de 0,59 bar. On élimine en continu un mélange contenant de l'épichlorhydrine et de

- 32 -

l'eau. Après 40 min de réaction supplémentaires après la fin de l'addition, on récupère 52,2 g d'épichlorhydrine (0,56 mol).

REVENDICATIONS

1 – Procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un
5 mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

2 – Procédé selon la revendication 1 dans lequel la réaction chimique ultérieure est une réaction de déshydrochloration.

10 3 – Procédé selon la revendication 2 dans lequel la réaction de déshydrochloration est effectuée en ajoutant un composé basique au milieu réactionnel.

4 – Procédé de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

- 15 (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et
20 l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel
- (b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape
25 (a)
- (c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

- 34 -

5 – Procédé selon la revendication 4, dans lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), et on y ajoute, pendant le prélèvement, le composé basique.

5 6 – Procédé selon la revendication 4 ou 5, dans lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), on soumet cette fraction à un traitement d'évaporation et/ou de stripping et/ou de distillation de façon à obtenir une partie enrichie en chlorhydrine, en esters de chlorhydrine et en eau, et on ajoute le composé basique à la partie enrichie en chlorhydrine, en esters de chlorhydrine et en eau.

15 7 – Procédé selon la revendication 6 dans lequel on soumet la partie enrichie en chlorhydrine, en ester de chlorhydrine et en eau, à un traitement de décantation de façon à obtenir une première portion enrichie en eau et une deuxième portion enrichie en chlorhydrine et en ester de chlorhydrine, et on ajoute l'agent basique dans la première portion, dans la deuxième portion ou dans un mélange des deux portions.

20 8 – Procédé selon la revendication 7 dans lequel le rapport massique entre la première et la deuxième portion dans le mélange est supérieur ou égal à 1/99 et inférieur ou égal à 99/1.

25 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8 dans lequel, dans l'étape ultérieure, on prélève une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), on soumet cette fraction à un traitement de distillation de façon à obtenir une part enrichie en chlorhydrine et en ester de chlorhydrine, et on ajoute le composé basique à cette part.

30 10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9 dans lequel la fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a) présente une teneur en chlorhydrine supérieure ou égale à 100 g/kg et inférieure ou égale à 700 g/kg, une teneur en agent de chloration supérieure à 1 g/kg ou et inférieure ou 200 g/kg et une teneur totale en acide organique supérieure ou égale à 1 g/kg et inférieure ou égale à 500 g/kg.

- 35 -

11 – Procédé selon la revendication 6 dans lequel la partie enrichie en chlorhydrine et en eau, présente une teneur en chlorhydrine supérieure ou égale à 10 g/kg et inférieure ou égale à 850 g/kg, une teneur en agent de chloration supérieure à 0,01 g/kg et inférieure ou égale à 110 g/kg d'agent de chloration et
5 une teneur totale en acide organique supérieure ou égale à 0,01 g/kg et inférieure ou égale à 270 g/kg d'acide organique.

12 – Procédé selon la revendication 7 dans lequel la portion enrichie en eau présente une teneur en chlorhydrine inférieure ou égale à 500 g/kg de chlorhydrine, une teneur en agent de chloration supérieure à 5 g/kg et inférieure
10 ou égale à 500 g/kg et une teneur totale en acide organique supérieure ou égale à 0,01 g/kg et inférieure ou égale à 5 mol/kg et la portion enrichie en chlorhydrine contient au moins 400 g/kg de chlorhydrine, d1 ppm en poids à 50 g/kg d'agent de chloration et de 0,0001 à 5 mol/kg d'acide organique.

13 – Procédé selon la revendication 9 dans lequel la part enrichie en
15 chlorhydrine, contient présente une teneur en chlorhydrine supérieure ou égale à 100 g/kg, une teneur en agent de chloration supérieure à 0,01 g/kg et inférieure ou égale à 110 g/kg et une teneur totale en acide organique supérieure ou égale à 0,01 g/kg et inférieure ou égale à 270 g/kg.

14 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel
20 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, est obtenu au départ de matières premières renouvelables.

15 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel l'agent de chloration contient du chlorure d'hydrogène.

25 16 – Procédé selon la revendication 15 dans lequel le chlorure d'hydrogène est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

17 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 16 dans lequel la réaction de l'étape (a) est catalysée par l'acide organique et l'acide organique
30 n'est pas obtenu au cours d'un procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

- 36 -

18 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 17 dans lequel l'acide organique est l'acide acétique ou l'acide adipique.

19 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 18 dans lequel le composé basique est sélectionné parmi les solutions ou les suspensions aqueuses de NaOH, de Ca(OH)₂, la saumure alcaline épurée et leurs mélanges et dans lequel le rapport molaire entre le composé basique et la chlorhydrine est supérieur ou égal à 0,5 et inférieur ou égal à 2.

20 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

21 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

22 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel l'époxyde est choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux..

23 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol, la chlorhydrine est le dichloropropanol et l'époxyde est l'épichlorhydrine.

24 – Procédé selon la revendication 23 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

25 – Procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel on fait réagir un mélange contenant du dichloropropanol, du chlorure d'hydrogène et un acide organique avec une solution aqueuse d'un agent basique.

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

1/1

Figure 1

